

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: NAKATA, Hidetoshi, et al.

Group Art Unit: 1756

Serial No.: 10/678,256

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: October 6, 2003

P.T.O. Confirmation No.: 1988

For. **LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY  
ELEMENT**



**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: January 26, 2004

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-295501, filed October 9, 2002**

**Japanese Appln. No. 2003-049060, filed February 26, 2003**

In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,  
HANSON & BROOKS, LLP

  
Donald W. Hanson

Attorney for Applicants

Reg. No. 27,133

DWH/bjb  
Atty. Docket No. 031740  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

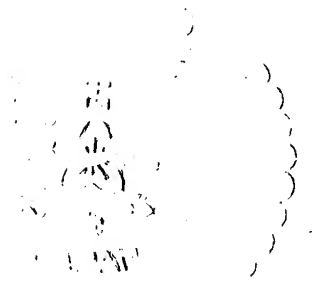
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月    9 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 9 5 5 0 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 9 5 5 0 1 ]

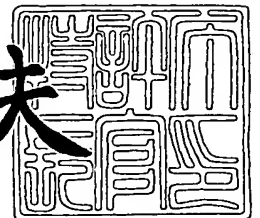
出      願                      人                      大日本インキ化学工業株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月    1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 明細書

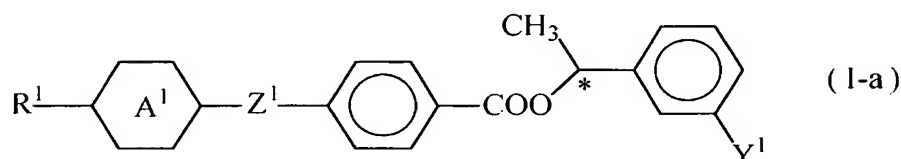
【発明の名称】 液晶組成物及び液晶表示素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1成分として一般式 (I-a)

【化1】



(式中、 $R^1$ は炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ハロゲン原子、CN、NCSを表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $CH_3$ 又は $CF_3$ を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、0原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよく、

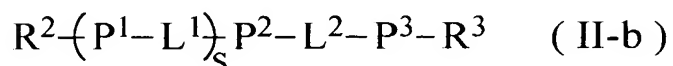
$A^1$ は、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビシクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基、フルオレン2,7-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基及びフルオレン2,7-ジイル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、 $CF_3$ 、 $OCF_3$ 又は $CH_3$ を有することができ、  
 $Z^1$ ,  $Z^2$ はそれぞれ独立的に、単結合、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、-

OCF<sub>2</sub>-、-CH=N-N=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-、-CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、  
-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-を表し、

Y<sup>1</sup>は、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ハロゲン原子、CN、NCSを表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていても良い。)で表される化合物1種又は2種以上を含有し、

第2成分として、一般式 (II-b)

【化2】



(式中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基 (該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよい)、CN、ハロゲン原子、フェニル基または一般式 (II-c)

【化3】



(但し式中R<sup>4</sup>は一般式 (I-a) におけるR<sup>1</sup>と同じ意味を表し、Mは単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>COO-、-CH<sub>2</sub>OCO-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CO-、-CH<sub>2</sub>-を表す。)を表し、

P<sup>1</sup>、及びP<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、式 (I-a) におけるA<sup>1</sup>と同じ意味を表し、

P<sup>3</sup>は式 (I-a) におけるA<sup>1</sup>と同じ意味もしくは1,3-フェニレン基を表し、該1,3-フェニレン基非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>又はCH<sub>3</sub>を有することができ、

L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>は単結合、-CO-、-COO-、-OCO-、-C≡C-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>COO-、-CH<sub>2</sub>OCO-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH=

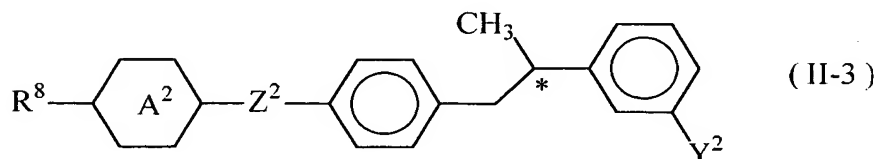
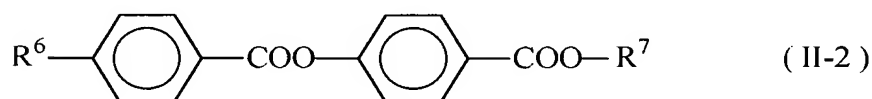
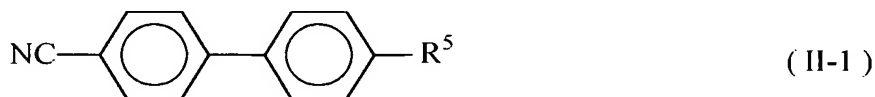
N-N=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-、-CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-または-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO-を表すが、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>COO-、-CH<sub>2</sub>OCO-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-、-CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO-を構成するC-H結合の水素原子は炭素数1~5のアルキル基（該アルキル基の水素原子の一つ以上がフッ素原子に置換されていても良い。）又はフェニル基で置換されていても良く、

sは0、1又は2であるが、sが2の場合は各P<sup>1</sup>及び各L<sup>1</sup>は同じ基を意味しても、異なる基を意味しても良い。但しR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>のうちの少なくとも一つは光学活性基である。）で表され、且つ第1成分と螺旋ねじれ方向が同一で、ヘリカルツイストパワーが3以上であり、ネマティック液晶に添加したときに誘起される自然ピッチの温度依存性が正である光学活性化合物を1種又は2種以上を含有することを特徴とする液晶組成物。

#### 【請求項2】

一般式 (II-b) として、一般式 (II-1)、(II-2) 又は (II-3)

#### 【化4】



（式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は各々独立して、CN、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができるが、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は少なくとも一つ以上の不斉炭素原子を有し、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよく、

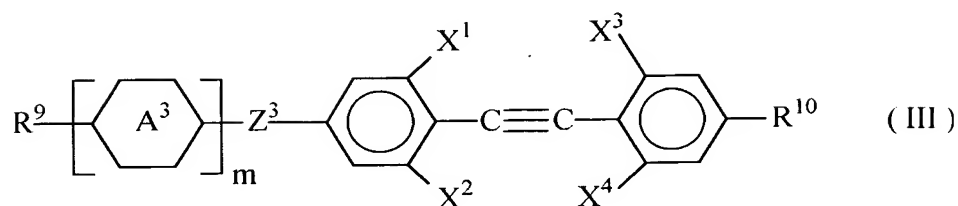
Z<sup>2</sup>は、単結合、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=N-、-N=CH-、-C≡C-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH=N-N=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-、-CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-を表し、

A<sup>2</sup>は、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビスクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基、フルオレン2,7-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基及びフルオレン2,7-ジイル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>又はCH<sub>3</sub>を有することができ、Y<sup>2</sup>は、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ハロゲン原子、CN、NCSを表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていても良い。)で表される化合物群から少なくとも一つ以上を含有する、請求項1記載の液晶組成物。

### 【請求項3】

第3成分として一般式(III)、

## 【化5】



(式中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は各々独立して、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{CF}_3$ を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、0原子が相互に直接結合しないものとして、0、CO又はCOOで置換されていてもよく、 $Z^3$ は、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ を表し、

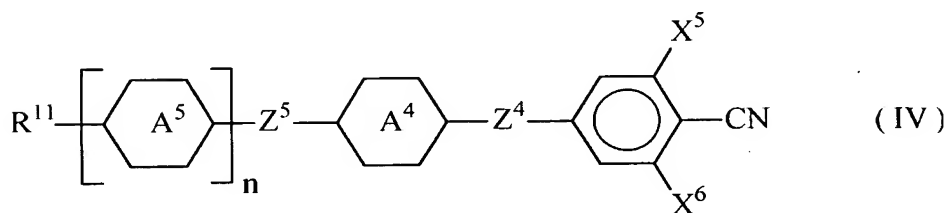
$\text{A}^3$ は、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基を表し、該1,4-フェニレン基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 又は $\text{CH}_3$ を有することができ、

$\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 及び $\text{X}^4$ は各々独立して、水素原子、フッ素原子、Clを表し、 $m$ は0又は1である。)で表される化合物を1種又は2種以上含有する請求項1又は2に記載の液晶組成物。

## 【請求項4】

第3成分として、一般式(IV)、

## 【化6】



(式中、 $R^{11}$ は、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1

個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよく、

Z<sup>4</sup>及びZ<sup>5</sup>は各々独立して、単結合、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=N-、-N=CH-、-C≡C-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH=N-N=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-、-CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-を表し、

A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>は、それぞれ独立して1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>又はCH<sub>3</sub>を有することができ、

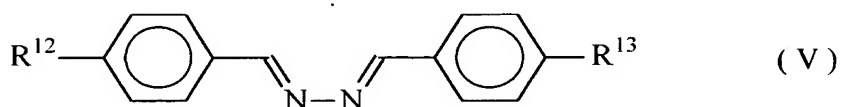
X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は各々独立して、水素原子又はフッ素原子、Cl原子を表し、

nは0又は1である。) で表される化合物を1種又は2種以上含有する請求項1又は2に記載の液晶組成物。

#### 【請求項5】

第3成分として一般式 (V)

#### 【化7】



(式中、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は各々独立して、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよい。)

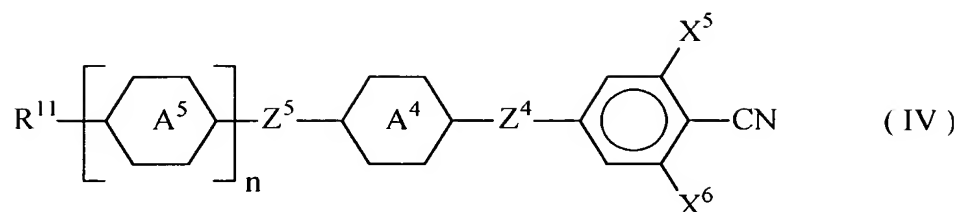
で表される化合物を1種又は2種以上含有する請求項1又は2に記載の液晶組成物。

#### 【請求項6】

第4成分として一般式 (IV)



## 【化 8】



(式中、 $R^{11}$ は、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{CF}_3$ を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよく、

$Z^4$ 及び $Z^5$ は各々独立して、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ を表し、

$A^4$ 及び $A^5$ は、それぞれ独立して1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 又は $\text{CH}_3$ を有することができ、

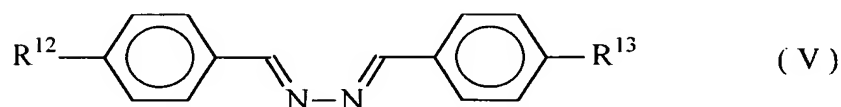
$X^5$ 及び $X^6$ は各々独立して、水素原子又はフッ素原子、Cl原子を表し、

$n$ は0又は1である。) で表される化合物を1種又は2種以上含有する請求項3記載の液晶組成物。

## 【請求項 7】

請求項 1 又は 2 記載の液晶組成物に加え、第 3 成分として一般式 (IV) の化合物を、第 4 成分として一般式 (V)

## 【化 9】



(式中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は各々独立して、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換である

か又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、0原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよい。)で表される化合物を1種又は2種以上含有する請求項4記載の液晶組成物。

**【請求項 8】**

一般式(I-a)で表される化合物の含有量が3～20質量%であり、一般式(II-1)、(II-2)又は(II-3)で表される化合物からなる化合物郡の含有量が3～30質量%であり、25℃における自然ピッチが0.1～3μmである請求項2～7の何れかに記載の液晶組成物。

**【請求項 9】**

一般式(III)で表される化合物の含有量が10～60質量%である請求項8記載の液晶組成物。

**【請求項 1 0】**

一般式(IV)で表される化合物の含有量が10～70質量%である請求項8記載の液晶組成物。

**【請求項 1 1】**

一般式(V)で表される化合物の含有量が5～50質量%である請求項8記載の液晶組成物。

**【請求項 1 2】**

一般式(III)で表される化合物の含有量が10～60質量%であり、一般式(IV)で表される化合物の含有量が10～70質量%である請求項8記載の液晶組成物。

**【請求項 1 3】**

一般式(IV)で表される化合物の含有量が10～60質量%であり、一般式(V)で表される化合物の含有量が5～50質量%である請求項8記載の液晶組成物。

**【請求項 1 4】**

請求項1～13記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

**【発明の詳細な説明】**

**【0 0 0 1】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、双安定型液晶表示素子において、選択反射波長の温度変化が小さく、液晶温度範囲の広い液晶組成物及びこれらを用いた液晶表示素子に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

双安定型液晶表示素子では捻れ配向を誘起させるために、液晶骨格を有する光学活性化合物が添加されている。光学活性化合物の含有率C(質量%)を上げると自然ピッチP( $\mu\text{m}$ )は小さくなることや、含有率が数十質量%程度までの含有率範囲では、PとCの積が一定という関係が良く成り立つことが知られている。このため、 $1/(P \cdot 0.01C)$  はヘリカルツイステイングパワー（以下HTPと言う）と定義され、この値は光学活性化合物固有の捻れ力の評価パラメータとして使用されている。

#### 【0003】

また双安定型液晶では、螺旋軸が基板に対して垂直であるプレーナー状態においてブラックの反射理論に基づく選択反射が生じ、その波長は

#### 【0004】

##### 【数式1】

$$\lambda = n \times P$$

（式中 $\lambda$ は選択反射波長、 $n$ は液晶の平均屈折率、 $P$ はピッチを表す。）で表される。

#### 【0005】

双安定特性を得るためには自然ピッチを約 $3\mu\text{m}$ 以下、可視光の選択反射波長を得るためには自然ピッチを $0.5\mu\text{m}$ 以下にする必要があるため、非常に多量の光学活性化合物の添加が必要となる。また、自然ピッチには温度依存性があるため、温度によって自然ピッチが変動してしまう。そのため温度変化により表示品位、動作電圧等に変化が生じてしまう。そのため、自然ピッチの温度依存性の小さく、選択反射波長の温度依存性が小さい液晶組成物が望まれていた。

#### 【0006】

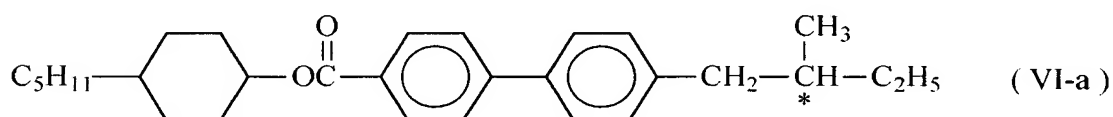
これを解決するため、光学活性化合物の螺旋誘起方向が左と右の両者を併用す

る手法が知られているが(特許文献1参照)、この手法では螺旋誘起力が相殺される部分が発生するため効率的でなく、又それに伴い光学活性化合物の添加量が増すため液晶温度範囲が狭くなってしまう。

## 【0007】

自然ピッチの温度依存性が正の光学活性化合物と負の化合物を組み合わせる例(特許文献2参照)は既に知られており、具体的には温度依存性が正である式(VI-a)

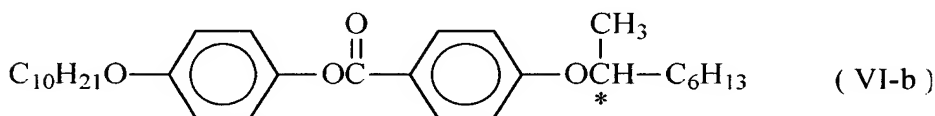
## 【化10】



## 【0008】

で表される化合物と、負である式(VI-b)

## 【化11】



で表される化合物を併用する組成物が記載されている。

## 【0009】

ここで、自然ピッチの温度依存性が正とは、温度が上昇するに従い、自然ピッチが大きくなる(伸びる)ことを意味し、逆に自然ピッチの温度依存性が負とは、温度が上昇するに従い、自然ピッチが小さくなる(縮む)ことを意味する。

しかしながら、20℃における式(VI-a)の化合物のHTP値は5~6、式(VI-b)の化合物のHTP値は1~2であり非常に小さく、これらの光学活性化合物を用いて双安定性液晶を得るには、光学活性化合物を約80質量%添加量しなければならない。これだけ多量の光学活性化合物を添加することは実際には不可能であり、たとえ添加できたとしてもその液晶温度範囲は非常に狭いものである。そのため、上記自然ピッチの温度依存性が小さく、且つ光学活性化合物の添加量が少なく液晶温度範囲の広い双安定型液晶組成物が望まれていた。

## 【0010】

## 【特許文献1】

特開昭 55-38869 号公報

【特許文献 2】

特開平 7-258641 号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明における課題は、双安定型液晶表示素子において、選択反射波長の温度依存性が小さく、且つ液晶温度範囲の広い液晶組成物、また該液晶組成物を用いた双安定型液晶表示素子を提供することにある。

【0012】

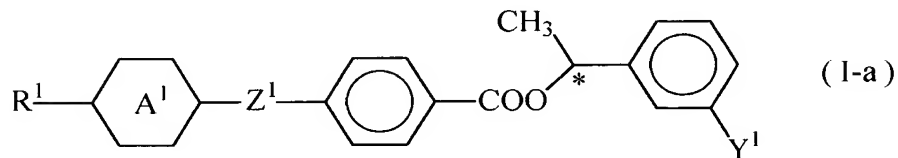
【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために次に述べる液晶組成物、およびこれを使用した液晶表示素子を提供する。

すなわち本発明は、第 1 成分として一般式 (I-a)

【0013】

【化 1 2】



(式中、 $R^1$ は炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ハロゲン原子、CN、NCSを表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $CH_3$ 又は $CF_3$ を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、0原子が相互に直接結合しないものとして、0、CO又はCOOで置換されていてもよく、

【0014】

$A^1$ は、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビスクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、

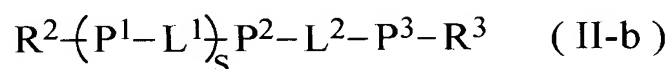
ピラジン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基、フルオレン2,7-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基及びフルオレン2,7-ジイル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>又はCH<sub>3</sub>を有することができ、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>はそれぞれ独立的に、単結合、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=N-、-N=CH-、-C≡C-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH=N-N=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-、-CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-を表し、

Y<sup>1</sup>は、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ハロゲン原子、CN、NCSを表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていても良い。)で表される化合物1種又は2種以上を含有し、

### 【0015】

第2成分として、一般式 (II-b)

### 【化13】



(式中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基(該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよい)、CN、ハロゲン原子、フェニル基または一般式 (II-c)

## 【化 1 4】



## 【0016】

(但し式中  $\text{R}^4$  は一般式 (I-a) における  $\text{R}^1$  と同じ意味を表し、M は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$  を表す。)

$\text{P}^1$ 、及び  $\text{P}^2$  はそれぞれ独立して、式 (I-a) における  $\text{A}^1$  と同じ意味を表し、 $\text{P}^3$  は式 (I-a) における  $\text{A}^1$  と同じ意味もしくは 1,3-フェニレン基を表し、該 1,3-フェニレン基非置換であるか又は置換基として 1 個又は 2 個以上の F、Cl、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$  又は  $\text{CH}_3$  を有することができ、

$\text{L}^1$  および  $\text{L}^2$  は単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$  または  $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-$  を表すが、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-$  を構成する C-H 結合の水素原子は炭素数 1~5 のアルキル基 (該アルキル基の水素原子の一つ以上がフッ素原子に置換されていても良い。) 又はフェニル基で置換されていても良く、

s は 0、1 又は 2 であるが、s が 2 の場合は各  $\text{P}^1$  及び各  $\text{L}^1$  は同じ基を意味しても、異なる基を意味しても良い。但し  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{L}^1$  および  $\text{L}^2$  のうちの少なくとも一つは光学活性基である。) で表され、且つ第 1 成分と螺旋ねじれ方向が同一で、ヘリカルツイストパワーが 3 以上であり、ネマティック液晶に添加したときに誘起される自然ピッチの温度依存性が正である光学活性化合物を 1 種又は 2 種以上を含有する液晶組成物である。また本発明は、この液晶組成物を使用した双安定型液晶表示素子である。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の一例について説明する。第1成分である一般式 (I-a) の化合物はネマティック液晶に添加したときに誘起される自然ピッチの温度特性が負である。この化合物の $Y^1$ としては、水素原子、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数2~5のアルケニル基、ハロゲン原子、CN、NCS、(該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $CH_3$ 又は $CF_3$ を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていても良い。)が好ましく、水素原子、炭素原子数1~3のアルキル基、炭素原子数2~3のアルケニル基、ハロゲン原子、(該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $CH_3$ 又は $CF_3$ を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていても良い。)がより好ましく、水素原子、フッ素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、 $OCH_3$ 、 $OCF_3$ が更に好ましい。 $A^1$ としては、1,4-フェニレン基、2又は3-フルオロ1,4-フェニレン基、2,6又は3,5ジフルオロ1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は2,6-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、2又は3-フルオロ1,4-フェニレン基、2,6又は3,5ジフルオロ1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基がより好ましく、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基が更に好ましい。 $Z^1$ としては、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ が好ましく、単結合がより好ましい。 $R^1$ としては、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数2~6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよい)が好ましく、該アルケニル基は式(VII-a)

【0018】

【化15】



(構造式は右端で直接もしくは酸素原子を介して環に連結しているものとする。)

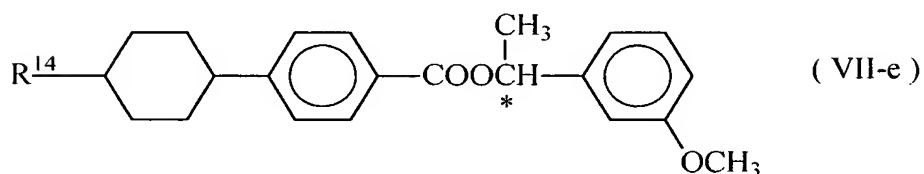
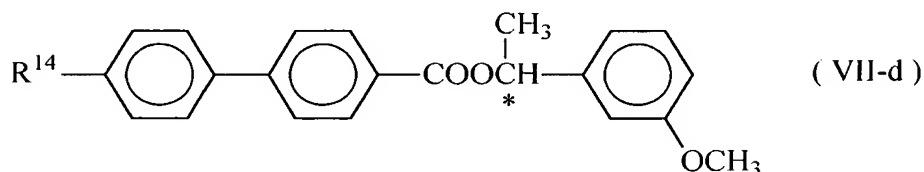
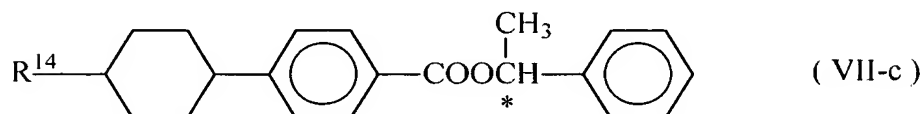
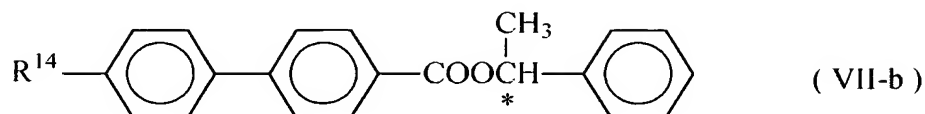
で表されるものが好ましい。具体的な化合物としては以下の一般式(VII-b)~(VI



I-e)で表される化合物が特に好ましい。

【0019】

【化16】



【0020】

(式中 $\text{R}^{11}$ は炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数2~6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよい)を表す)。

式(I-a)の化合物はHTPが大きい化合物であるが、その中でもより大きな化合物が好ましく、具体的にHTPとしては、8以上が好ましく、12以上がより好ましく、16以上が更に好ましい。

【0021】

第2成分である式(II-b)の $\text{P}^1$ 、及び $\text{P}^2$ としては、1,4-フェニレン基、2又は3-フルオロ1,4-フェニレン基、2,6又は3,5ジフルオロ1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は2,6-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基がより好ましい。

P<sup>3</sup>としては、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,3-フェニレン基が好ましく、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基がより好ましい。

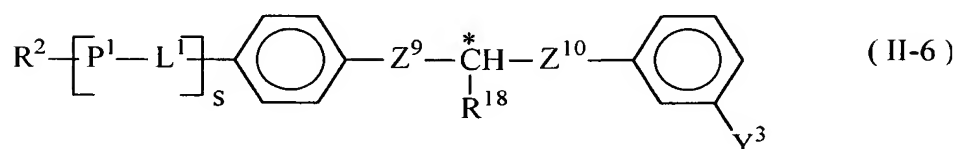
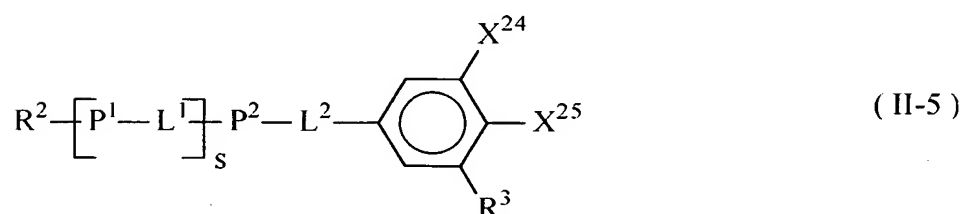
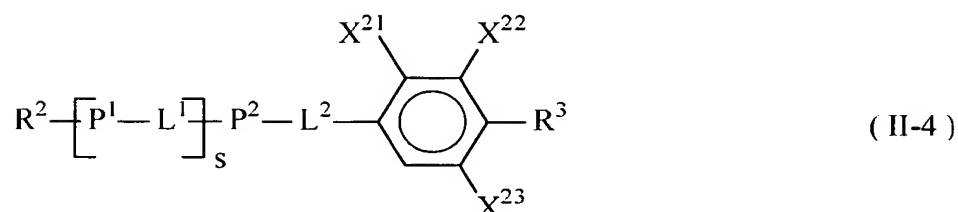
L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>としては単結合、-CO-、-COO-、-OCO-、-C≡C-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-を構成するC-H結合の水素原子は炭素数1～5のアルキル基で置換されていても良く、該アルキル基の水素原子の一つ以上がフッ素原子に置換されていても良い。）が好ましく、単結合、-COO-、-C≡C-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-を構成するC-H結合の水素原子はCH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>で置換されていても良い）がより好ましい。

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>としては水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基（該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよい）が好ましい。

### 【0022】

具体的には一般式（II-4～II-6）の化合物が好ましい。

### 【化17】



### 【0023】

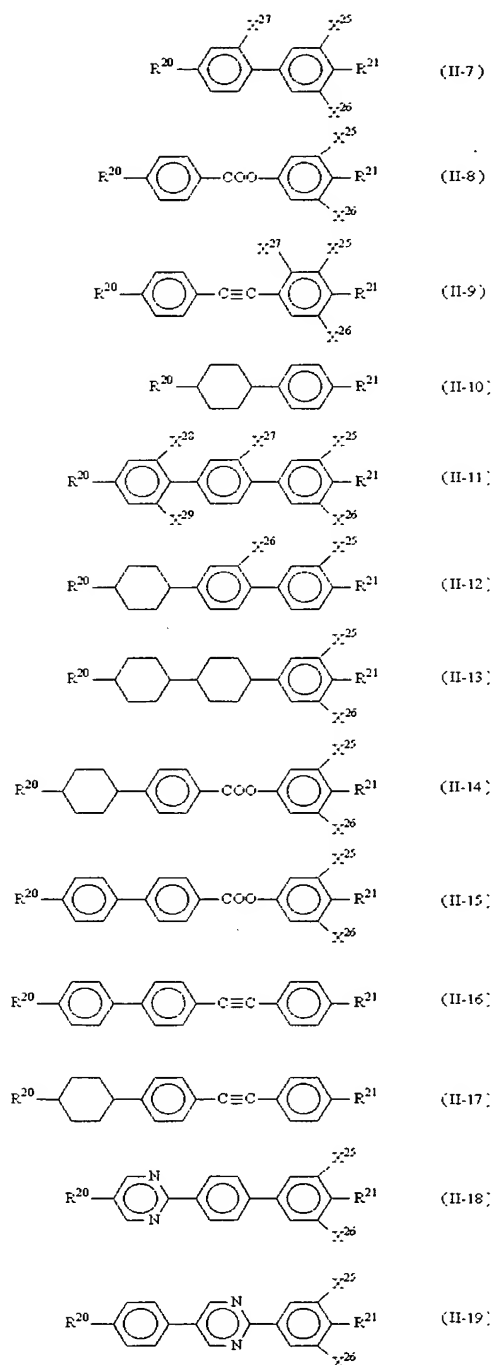
（式中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>は、一般式（II-b）のそれらと同じ意味を表し、

R<sup>18</sup>は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよく、基中の水素原子の一つ以上はフッ素原子に置換されていても良い。)を表し、X<sup>24</sup>及びX<sup>25</sup>は水素原子、フッ素原子、Clを表し、Z<sup>9</sup>及びZ<sup>10</sup>は-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -O-, -COCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-を表し、Y<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよく、基中の水素原子の一つ以上はフッ素原子に置換されていても良い。)を表す。ただし、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>うちの少なくとも一つは光学活性基である。)

【 0 0 2 4 】

式 (II-4) の化合物の具体的例としては一般式 (II-7～II-19) があげられる。

## 【化18】



## 【0025】

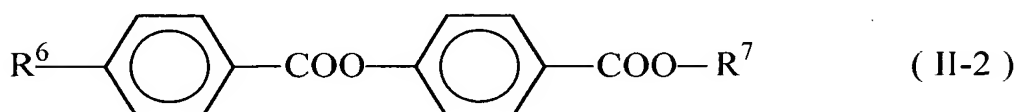
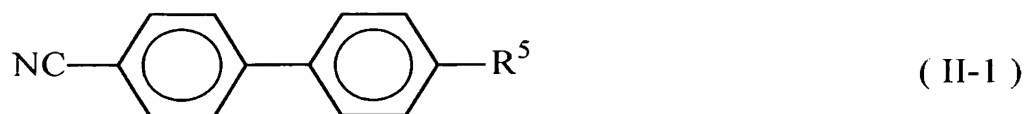
(式中R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよく、基中の水素原子の一つ以上はフッ素原子に置換されていても良い。)を表し、X<sup>24</sup>及びX<sup>25</sup>は水素原子、フッ素原子、Clを

表す。ただし $R^{20}$ 及び $R^{21}$ の少なくとも一つは光学活性基である。)

## 【0026】

更に好ましくは、一般式 (II-1) 及び一般式 (II-2)

## 【化19】

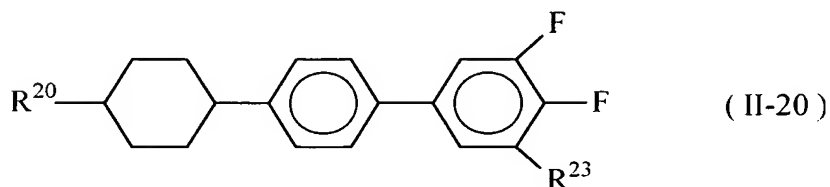


(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は各々独立して、CN、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{CF}_3$ を有することができるが、 $R^2$ 及び $R^4$ は少なくとも一つ以上の不斉炭素原子を有し、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、0原子が相互に直接結合しないものとして、0、CO又はCOOで置換されていても良い。)で表される化合物である。

## 【0027】

一般式 (II-5) で表される化合物としては、一般式 (II-20) が好ましい。

## 【化20】



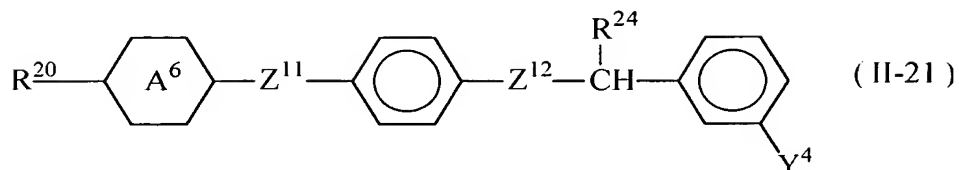
(式中 $R^{20}$ 及び $R^{23}$ は炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数2~6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、0原子が相互に直接結合しないものとして、0で置換されていてもよく、基中の水素原子の一つ以上はフッ素原子に置換されていても良い。)を表す。ただし $R^{23}$ は光学活性基である。)

## 【0028】

一般式 (II-6) で表される化合物としては、一般式 (II-21) で表される化合物

が好ましい。

【化 2 1】

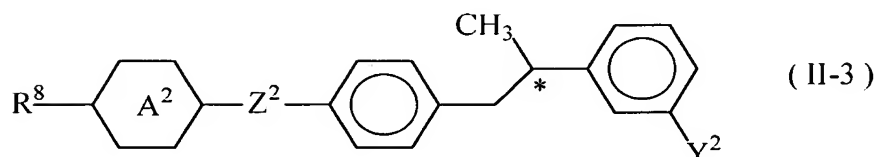


(式中、 $R^{20}$ 及び $R^{24}$ は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよく、基中の水素原子の一つ以上はフッ素原子に置換されていても良い。)を表し、 $Z^{11}$ は、単結合、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、を表し、 $Z^{12}$ は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COCH_2-$ 、 $-CH_2CO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ を表し、 $Y^4$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、 $OCH_3$ 、 $OCF_3$ を表し、 $A^6$ は、1,4-フェニレン基、2又は3-フルオロ1,4-フェニレン基、2,6又は3,5ジフルオロ1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基が好ましい。

【0 0 2 9】

更に好ましくは、一般式 (II-3)

【化 2 2】



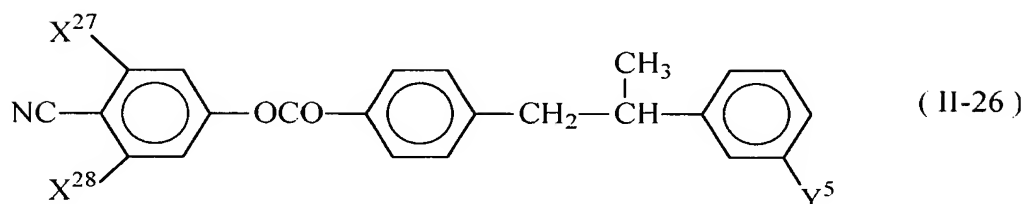
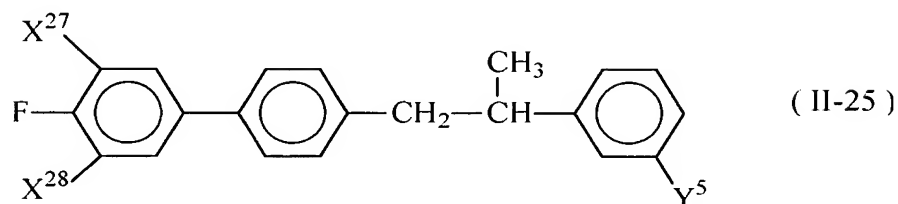
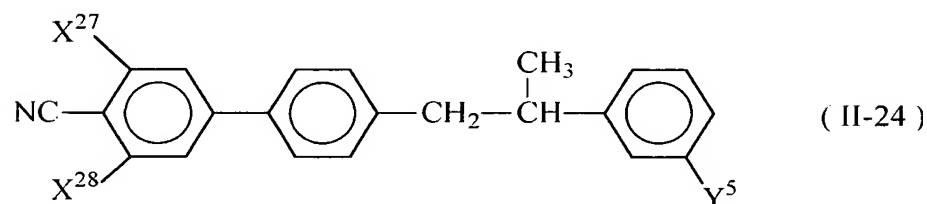
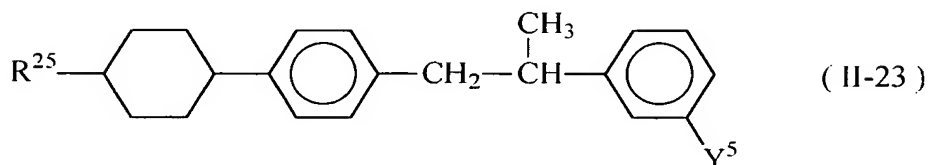
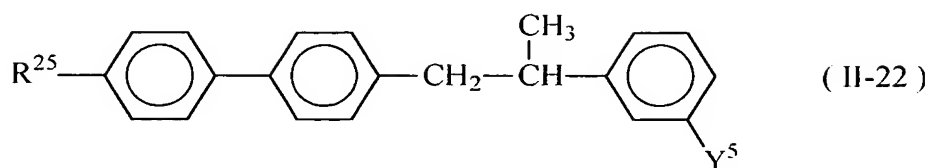
(式中、 $R^8$ は、CN、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $CH_3$ 又は $CF_3$ を有することができるが、 $R^2$ 及び $R^4$ は少なくとも一つ以上の不斉炭素原子を有し、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよく、 $Z^2$ は、単結合、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2CH=CH-$ 、 $-CH=CHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH=CHCH_2-$ を表し、

## 【0030】

A<sup>2</sup>は、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビスクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基、フルオレン2,7-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基及びフルオレン2,7-ジイル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>又はCH<sub>3</sub>を有することができ、Y<sup>2</sup>は、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ハロゲン原子、CN、NCSを表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていても良い。)で表される化合物であり、より具体的には、式(II-22~II-26)の化合物があげられる。

## 【0031】

## 【化 2 3】



(式中 $R^{25}$ は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよく、基中の水素原子の一つ以上はフッ素原子に置換されていても良い。)を表し、 $X^{27}$ 及び $X^{28}$ は、水素原子、フッ素原子、Clを表し、 $Y^5$ は水素原子、フッ素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、 $OCH_3$ 、 $OCF_3$ を表す。)

## 【0 0 3 2】

ただし、これら一般式 (II-1) ～ (II-26) 化合物の中で、第1成分と螺旋ねじれ方向が同一で、ヘリカルツイストパワーが2以上であり、且つネマティック液晶に添加したときに誘起される自然ピッチの温度特性が正であるものに限る。



これら一般式 (II-b) の化合物としては、HTPが4以上が好ましく、7以上が更に好ましい。

これら、自然ピッチの温度依存性が正の材料と、一般式 (I-a) で表される自然ピッチの温度依存性が負の材料とを適宜組み合わせることによって、自然ピッチの温度依存性を小さくすることができ、且つ、一般式 (I-a) で表される化合物はHTPが強いため、光学活性化合物の添加量を少なくすることができ、広い液晶温度範囲を得ることができる。

### 【0033】

また、一般式 (II-1) または一般式 (II-2) で表される化合物は比較的容易に入手できるため、一般式 (I-a) の化合物との組み合わせにおいてコストを低く抑えることができ、特に一般式 (II-1) との組み合わせは低温安定性に優れ、応答速度の速い組成物を得ることができる。また、一般式 (II-1)、一般式 (II-2) の化合物はHTPが大きく、粘性が低いためネマティックーアイソトロピック転移点が高く、応答速度の速い組成物を得ることができる。

一般式 (I-a) の化合物の添加量としては3～20質量%が好ましく、5～15質量%が更に好ましい。一般式 (II-a) の化合物としては3～30質量%が好ましく、5～25質量%が更に好ましい。また、25℃における自然ピッチは0.1～3 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.2～1 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

双安定型液晶は、通常螺旋軸が基板に対して垂直であるプレーナー状態における選択反射状態を使用する。このとき選択反射光の半値幅 ( $\Delta\lambda$ ) は

### 【0034】

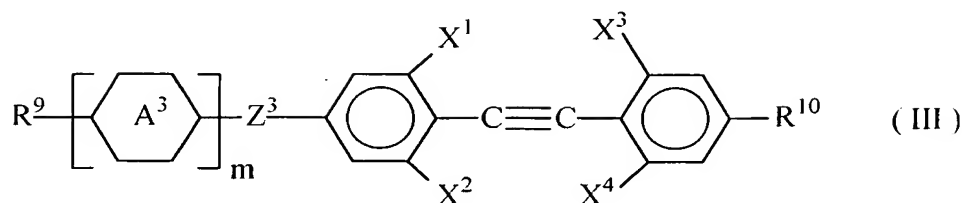
#### 【数式2】

$$\Delta\lambda = \Delta n \times P$$

(式中 $\Delta n$ は液晶組成物の屈折率異方性、 $P$ は自然ピッチを表す。)で表されることが良く知られている。そのため $\Delta n$ の大きな液晶組成物を用いると明るい表示が得られる。そのため一般式 (III)

### 【0035】

## 【化 2 4】



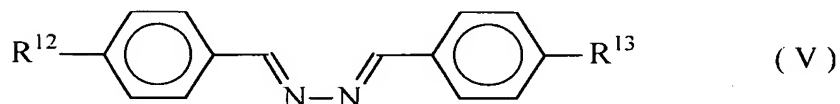
(式中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は各々独立して、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{CF}_3$ を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよく、 $Z^3$ は、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ を表し、

$\text{A}^3$ は、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基を表し、該1,4-フェニレン基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 又は $\text{CH}_3$ を有することができ、

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ は各々独立して、水素原子、フッ素原子、Clを表し、 $m$ は0又は1である。) で表される化合物、又は一般式 (V)

## 【0036】

## 【化 2 5】



(式中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は各々独立して、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{CF}_3$ を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよい。) で表される化合物を添加することが好ましい。

## 【0037】

一般式 (III) 中の  $R^6$ 、 $R^7$  としては、炭素原子数 1~6 のアルキル基、炭素原子数 2~6 のアルケニル基 (基中に存在する 1 個又は 2 個以上の  $CH_2$  基は、O 原子が相互に直接結合しないものとして、O で置換されていてもよい) が好ましく、該アルケニル基は式 (VII-a)

## 【化 26】

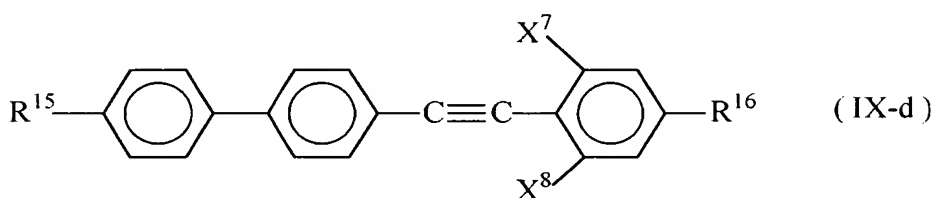
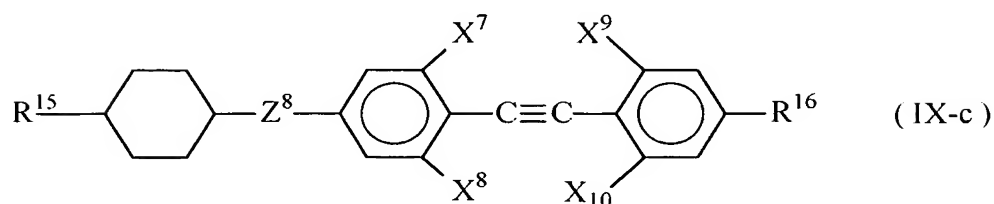
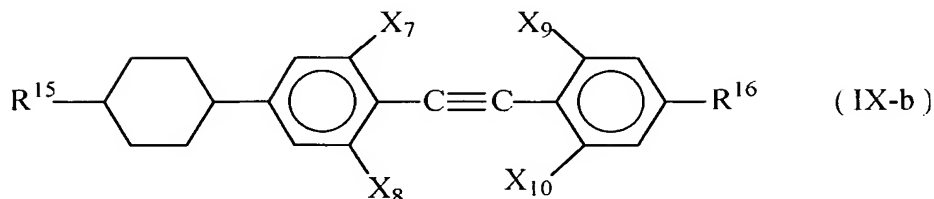
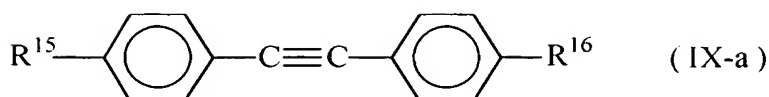


(構造式は右端で直接もしくは酸素原子を介して環に連結しているものとする。)

で表されるものが好ましい。 $A^3$  としては、1,4-フェニレン基、2 又は 3-フルオロ 1,4-フェニレン基、2,6 又は 3,5ジフルオロ 1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基が好ましい。 $Z^5$  としては、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$  が好ましく、単結合、 $-COO-$  がより好ましい。 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  としては、水素原子、フッ素原子が好ましく、水素原子がより好ましい。このような化合物としては具体的に以下の一般式 (IX-a~IX-d) があげられる。

## 【0038】

## 【化 27】



## 【0039】

(式中 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、0原子が相互に直接結合しないものとして、0で置換されていてもよい)を表し、 $Z^8$ は、単結合、又は $-\text{COO}-$ を表し、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 及び $X^{10}$ は、水素原子、フッ素原子、Cl原子を表す。)

一般式 (III) で表される化合物の添加量としては、10～60質量%であることが好ましく、30～60質量%であることがより好ましい。

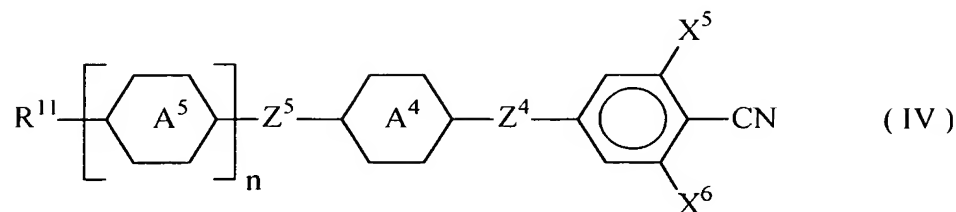
## 【0040】

一般式 (V) 中の $R^9$ 、 $R^{10}$ としては、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上の $\text{CH}_2$ 基は、0原子が相互に直接結合しないものとして、0で置換されていてもよい)が好ましく、該アルケニル基は式(VII-a)で表されるものが好ましい。一般式 (V) で表される化合物の添加量としては、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。

## 【0041】

駆動電圧を低減するためには、一般式 (IV)

## 【化28】



(式中、R<sup>11</sup>は、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基を表し、該アルキル基又はアルケニル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CN、CH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>を有することができ、該アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、O、CO又はCOOで置換されていてもよく、

Z<sup>4</sup>及びZ<sup>5</sup>は各々独立して、単結合、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=N-、-N=CH-、-C≡C-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH=N-N=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-、-CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>-を表し、

A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>は、それぞれ独立して1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基を表し、該1,4-フェニレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のF、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>又はCH<sub>3</sub>を有することができ、

## 【0042】

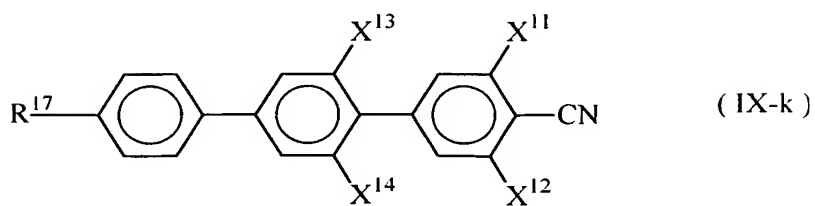
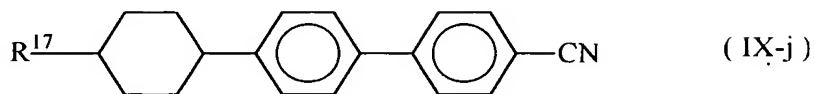
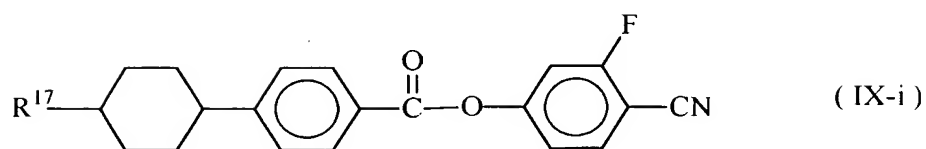
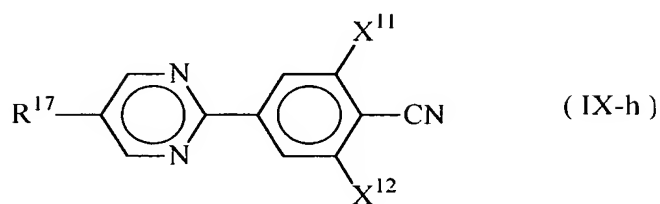
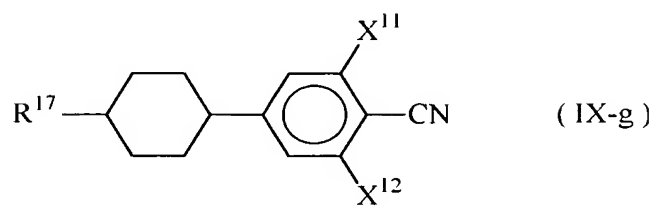
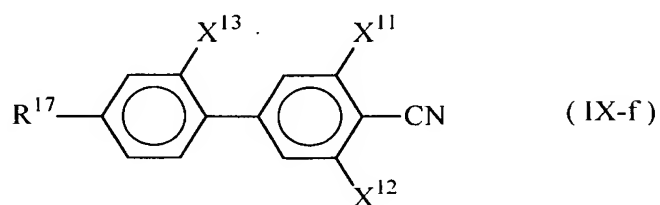
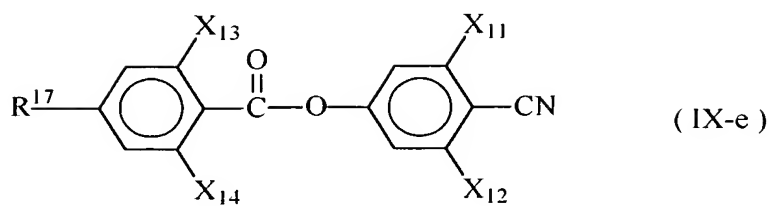
X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は各々独立して、水素原子又はフッ素原子、Cl原子を表し、

nは0又は1である。)で表される化合物を添加することが好ましい。一般式 (I V) 中のR<sup>11</sup>としては、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上のCH<sub>2</sub>基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよい)が好ましく、該アルケニル基は式(VII-a)で表されるものが好ましい。Z<sup>4</sup>及びZ<sup>5</sup>としては、単結合、-COO-が好ましく、Z<sup>5</sup>が単結合でありZ<sup>4</sup>が単結合もしくは-COO-であることがより好ましい。A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>は、1,4-フェニレン基、2又は3-フルオロ1,4-フェニレン基、2,6又は3,5ジフルオ

ロ1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましく、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基がより好ましい。nは0が好ましい。このような化合物としては具体的に以下の（IX-e～IX-k）があげられる。

【0 0 4 3】

【化 29】



【0044】

(式中、 $R^{17}$ は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基(基中に存在する1個又は2個以上の $CH_2$ 基は、O原子が相互に直接結合しないものとして、Oで置換されていてもよい)を表し、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 及び $X^{14}$ は、水素原子、フッ素原子、Cl原子を表す。)

一般式 (IV) で表される化合物の添加量としては、10～70質量%であることが好ましく、30～60質量%であることがより好ましい。

一般式 (III) もしくは一般式 (V) の化合物と一般式 (IV) の化合物を併用することは、高反射率且つ低駆動電圧を得るために好ましい。一般式 (III) の化合物と一般式 (IV) の化合物を併用する場合、一般式 (III) の化合物の添加量が10～60質量%、一般式 (IV) の化合物の添加量が10～70質量%であることが好ましく、一般式 (III) の化合物の添加量が30～40質量%、一般式 (IV) の化合物の添加量が30～60質量%であることがより好ましい。

一般式 (V) の化合物と一般式 (IV) の化合物を併用する場合、一般式 (V) の化合物の添加量が5～50質量%、一般式 (IV) の化合物の添加量が10～70質量%であることが好ましく、一般式 (V) の化合物の添加量が15～30質量%、一般式 (IV) の化合物の添加量が30～60質量%であることがより好ましい。

本発明の液晶組成物は各種の液晶表示素子に使用されるが、特に双安定型液晶表示素子に適している。本発明の液晶組成物を使用した、双安定型液晶表示素子は動作温度範囲が広く、表示品位の温度変化が少ない液晶表示素子である。

#### 【 0 0 4 5 】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

#### 【 0 0 4 6 】

実施例中、測定した特性は以下の通りである。

#### 【 0 0 4 7 】

T<sub>ni</sub> : ネマチック相またはコレステリック相－等方性液体相転移温度(℃)

Δn : 25℃での液晶組成物の屈折率異方性



## 【 0 0 4 8 】

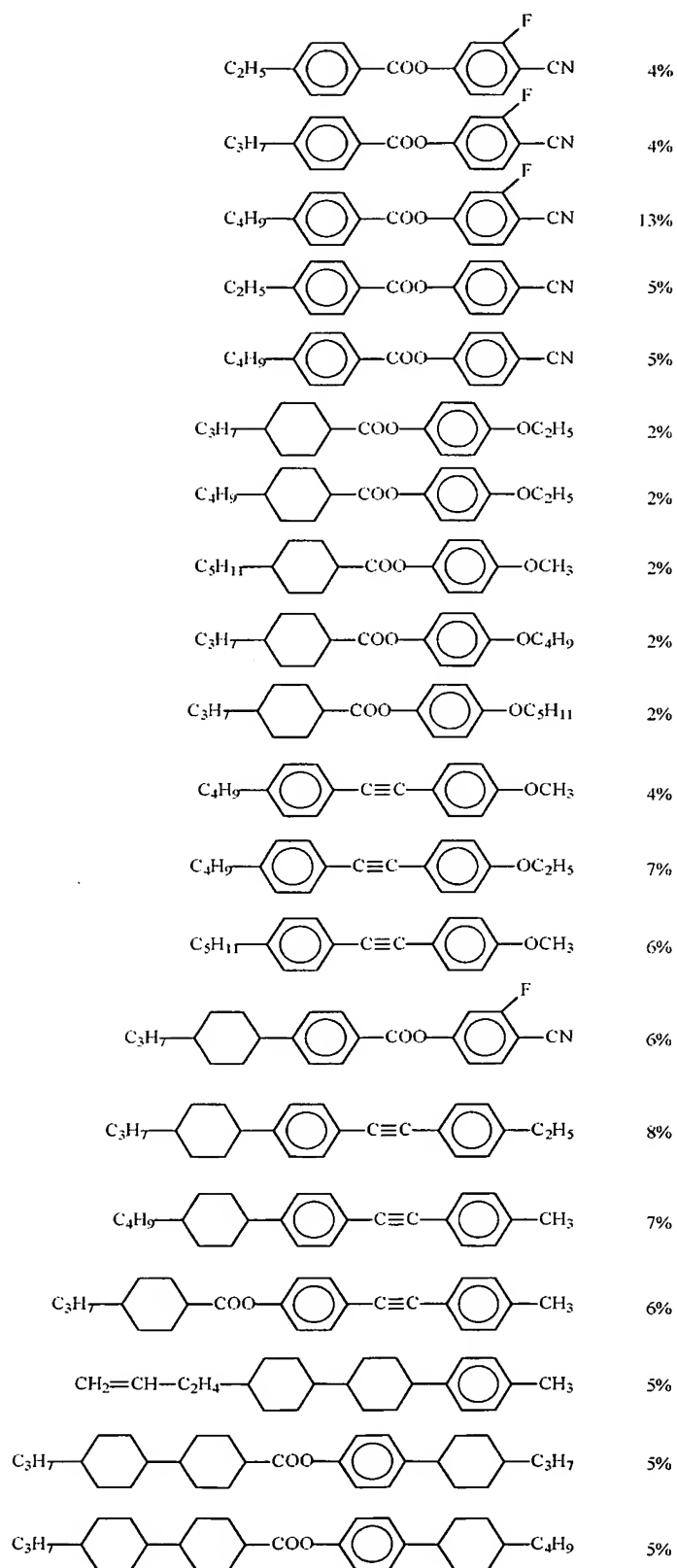
(実施例1)

液晶組成物 (A) に、式 (X-a) の化合物を1%添加して、ピッチの温度特性を測定した結果、0℃で $5.2\mu\text{m}$ 、25℃で $4.9\mu\text{m}$ 、50℃で $4.8\mu\text{m}$ であった。これより化合物 (X-a) のHTPは0℃で19.2、25℃で20.4、50℃で20.8であり、ピッチの温度依存性は負である。また、この化合物の捩れ方向は右回りであることをコンタクト法により確認した。次に式 (X-b) の化合物について同様にして測定したところ、ピッチは0℃で $11.7\mu\text{m}$ 、25℃で $12.3\mu\text{m}$ 、50℃で $13.4\mu\text{m}$ であった。これより化合物 (X-a) (X-b) のHTPは0℃で8.5、25℃で8.1、50℃で7.5であり、ピッチの温度依存性は正である。また、この化合物の捩れ方向は化合物 (X-a) と同様右回りであることをコンタクト法により確認した。

## 【 0 0 4 9 】

(液晶組成物 A)

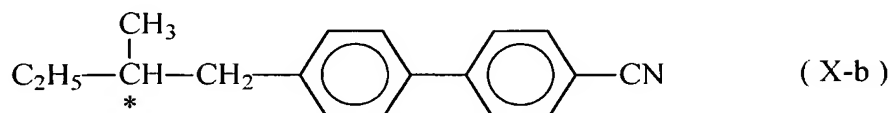
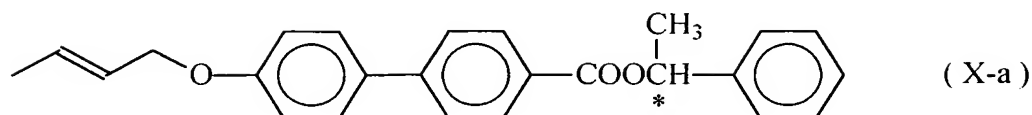
## 【化 30】



(A)

## 【0050】

## 【化 3 1】



液晶組成物 (A) に式 (X-a) の化合物を6.4%、式 (X-b) の化合物を20.7%添加し、25℃で選択反射波長が560nmとなる用に調整された液晶組成物 (B) 得た。液晶組成物 (B) をセル厚 5  $\mu$ mのセルに注入し、選択反射波長を測定したところ、0℃で563nm、25℃で561nm、50℃で565nmであった。また、この組成物 (B) の転移温度 (Tni) を測定したところ、74℃であった。

## 【0 0 5 1】

## (比較例 1)

液晶組成物 (A) に式 (X-a) の化合物を16.8%添加し、25℃で選択反射波長が560nmとなる用に調整された液晶組成物 (C) 得た。液晶組成物 (C) をセル厚 5  $\mu$ mのセルに注入し、選択反射波長を測定したところ、0℃で780nm、25℃で561nm、50℃で514nmであった。また、この組成物 (C) の転移温度 (Tni) を測定したところ、84℃であった。

## 【0 0 5 2】

## (比較例 2)

液晶組成物 (A) に式 (X-b) の化合物を38.5%添加し、25℃で選択反射波長が560nmとなる用に調整された液晶組成物 (D) 得た。液晶組成物 (D) をセル厚 5  $\mu$ mのセルに注入し、選択反射波長を測定したところ、0℃で515nm、25℃で565nm、50℃で605nmであった。また、この組成物 (D) の転移温度 (Tni) を測定したところ、60.5℃であった。

## 【0 0 5 3】

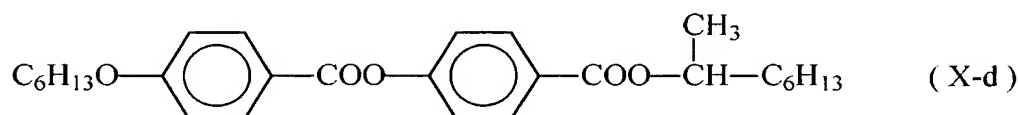
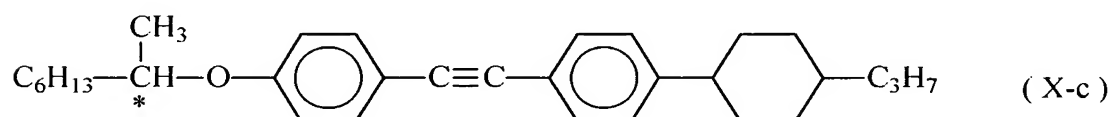
## (比較例 3)

式 (X-c) の化合物を液晶組成物 (A) に1%添加して、ピッチの温度特性を測定し

た結果、0℃で $51\mu\text{m}$ 、25℃で $42\mu\text{m}$ 、50℃で $39\mu\text{m}$ であった。これより化合物 (X-c) のHTPは0℃で2.0、25℃で2.4、50℃で2.6であり、ピッチの温度依存性は負である。また、この化合物の捩れ方向は左回りであることをコンタクト法により確認した。式 (X-d) の化合物を液晶組成物 (A) に1%添加して、ピッチの温度特性を測定した結果、0℃で $8.9\mu\text{m}$ 、25℃で $9.1\mu\text{m}$ 、50℃で $9.6\mu\text{m}$ であった。これより化合物 (X-d) のHTPは0℃で11.2、25℃で、11.0、50℃で10.4であり、ピッチの温度依存性は正である。また、この化合物の捩れ方向は左回りであることをコンタクト法により確認した。

【0 0 5 4】

【化 3 2】



液晶組成物 (A) に式 (X-c) の化合物を30%、式 (X-d) の化合物を23%添加し、25℃で選択反射波長が $560\text{nm}$ となる用液晶組成物 (E) に調整したが、この組成物は室温で液晶相を示さなかった。

光学活性化合物の特性を表1に、液晶組成物の特性を表2にまとめる。

【0 0 5 5】

【表 1】

化合物	捩れ方向	25℃でのHTP	自然ピッチの温度特性
(X-a)	右	20.4	負
(X-b)	右	8.1	正
(X-c)	左	2.4	負
(X-d)	左	11.0	正

【0 0 5 6】

【表 2】

	液晶組成物	選択反射波長 (nm)			Tni (°C)
		0°C	25°C	50°C	
実施例 1	(A)+(X-a)+(X-b)	563	561	565	74
比較例 1	(A)+(X-a)	780	561	514	84
比較例 2	(A)+(X-b)	535	565	605	60.5
比較例 3	(A)+(X-c)+(X-d)	液晶相を示さない			

【 0 0 5 7 】

実施例 1 の組成物は比較例 1 又は 2 の組成物に比べ選択反射波長の温度依存性が小さく、また比較例 3 の組成物に比べ液晶温度範囲が広いことがわかる。

【 0 0 5 8 】

## 【発明の効果】

本発明の液晶組成物は、選択反射波長の温度依存性が小さく、且つ液晶温度範囲の広い組成物であり、双安定型液晶表示素子の表示品位向上に大きな効果がある。また、本発明の液晶組成物を使用することにより動作温度範囲の広い双安定型液晶表示素子を得ることができる。

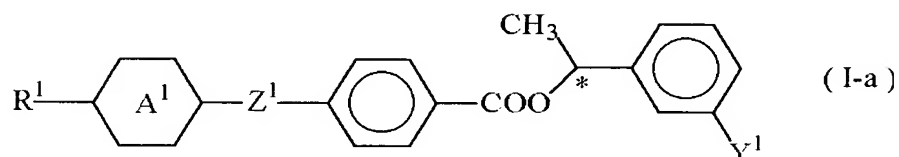
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 双安定型液晶表示素子において、選択反射波長の温度依存性が小さく、且つ液晶温度範囲の広い液晶組成物を提供し、これを用いた動作温度範囲が広く、表示品位の良好な双安定型液晶表示素子を提供する

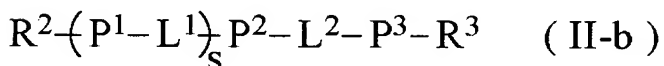
【解決手段】 一般式 (I-a)

【化1】



で表される光学活性化合物を1種又は2種以上を含有し、一般式 (II-b)

【化2】



で表され、なおかつ一般式 (I-a) と螺旋ねじれ方向が同一で、ヘリカルツイストパワーが3以上であり、ネマティック液晶に添加したときに誘起される自然ピッチの温度依存性が正である光学活性化合物を1種又は2種以上含有する液晶組成物及びこの液晶組成物を用いた液晶表示素子。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 5 5 0 1
受付番号	5 0 2 0 1 5 1 7 5 2 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月 9日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 9 5 5 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 8 8 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名

大日本インキ化学工業株式会社



【書類名】 特許願

【整理番号】 PX020354

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 19/42  
C09K 19/12  
C09K 19/14

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 2 3 0 2 - 3 - 2 0 5

【氏名】 中田 秀俊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区高島平 1 - 6 7 - 1 2

【氏名】 竹内 清文

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03-5203-7754

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要